

14. 3. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 1 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 7 1 8 9 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 7 1 8 9 8]

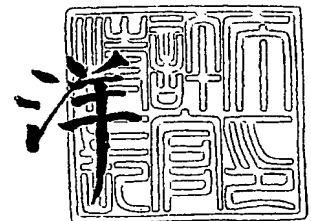
出 願 人 J S R 株 式 会 社
Applicant(s):

Best Available Copy

2 0 0 5 年 2 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 10992
【提出日】 平成16年 3月15日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F236/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 谷口 孝太
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 突廻 恵介
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 小林 直一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 但木 稔弘
【特許出願人】
 【識別番号】 000004178
 【氏名又は名称】 J S R 株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100085224
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 白井 重隆
 【電話番号】 03-3580-5908
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009564
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

共役ジオレフィンまたは共役ジオレフィンおよび芳香族ビニル化合物から得られる共役ジオレフィン（共）重合ゴムであって、該（共）重合ゴム中にはアルコキシシリル基を有しており、かつアルカリ性条件下で脱溶媒されたことを特徴とする共役ジオレフィン（共）重合ゴム。

【請求項 2】

さらに、アミノ基を有する請求項 1 に記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。

【請求項 3】

アミノ基が第 1 級アミノ基である請求項 2 に記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。

【請求項 4】

アミノ基およびアルコキシシリル基を（共）重合体鎖に結合させる化合物として、アミノ基含有アルコキシシラン系化合物を用いた請求項 2 または 3 に記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。

【請求項 5】

炭化水素溶媒中で、有機アルカリ金属および有機アルカリ土類金属の群から選ばれた少なくとも 1 種の金属の化合物を開始剤として用いて、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させたのち、アルコキシシラン系化合物を反応させて、アルコキシシリル基を有する共役ジオレフィン（共）重合ゴムを製造する方法において、該アルコキシシラン系化合物を反応させたのち、脱溶媒時にアルカリ性化合物を添加し、pH 8～12 で処理することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴムの製造方法。

【請求項 6】

アルカリ性化合物が、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムの群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 5 に記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴムの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】共役ジオレフィン（共）重合ゴムおよびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、得られるゴムのムーニー粘度のバラツキが少なく、しかもムーニー粘度の経時変化が少ない共役ジオレフィン（共）重合ゴムおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車タイヤ用などに有用な、分岐状の共役ジオレフィン（共）重合ゴムは、共役ジオレフィン単独、あるいはこれと芳香族ビニル化合物とをアニオン重合開始剤の存在下に重合させて、得られたリビングポリマーを、テトラクロロシランなどのハロゲン化ケイ素化合物をカップリング剤として使用して、製造する方法が一般的に知られている。しかしながら、これらカップリング剤は、反応部位としてハロゲン原子を含み、カップリング反応後に、LiClなどの含ハロゲン化合物が副生する。一方、ゴム中に存在するハロゲン化合物の低減化が望まれている。

【0003】

このため、種々の非ハロゲン系のカップリング剤が提案されている。例えば、カップリング剤としてアルコキシシランを用いて、特定の分岐構造を有する共役ジエン系重合体を製造する方法が提案されている（特許文献1：特開平7-2958号公報）。

しかしながら、カップリング剤としてアルコキシシランを用いた場合、得られる分岐状共役ジオレフィン（共）重合ゴムは、アルコキシシリル基が加水分解・縮合して、時間の経過とともに目的とする分岐構造以外的高分子量成分が生成するという、従来のポリハロゲン化ケイ素化合物とのカップリング反応では見られなかった問題点を有している。

【0004】

この問題点を解消するために、ハロゲンを含有しない分岐状共役ジエン系重合体を効率良くかつ安定に製造する方法として、共役ジエン系単量体を炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として用いて重合させてリビング重合体製造し、アルコキシシラン系化合物を用いてカップリングさせた後、3級ジアミン、1分子中に酸素原子を2個以上有する鎖状エーテルまたは環状エーテルから選ばれた少なくとも1種類のルイス塩基を上記炭化水素溶媒中に添加し処理する方法が提案されている（特許文献2：特開平10-25313号公報）。

しかしながら、この方法においても、得られる重合体のムーニー粘度のバラツキがあり、また該重合体のムーニー粘度の経時変化を抑えることは困難である。

【特許文献1】特開平7-2958号公報

【特許文献2】特開平10-25313号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、アルコキシシリル基を有する共役ジオレフィン（共）重合ゴムのムーニー粘度のバラツキが少なく安定的に製造することができ、かつその後のムーニー粘度の経時変化も抑制された共役ジオレフィン（共）重合ゴムおよびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、共役ジオレフィンまたは共役ジオレフィンおよび芳香族ビニル化合物から得られる共役ジオレフィン（共）重合ゴムであって、該（共）重合ゴム中にはアルコキシシリル基を有しており、かつアルカリ性条件下で脱溶媒されたことを特徴とする共役ジオレフィン（共）重合ゴムに関する。

本発明の共役ジオレフィン（共）重合ゴムは、さらにアミノ基を有するものが好ましい。

ここで、アミノ基としては、第1級アミノ基が好ましい。

上記アミノ基およびアルコキシシリル基を、好ましくは(共)重合体鎖に結合させる化合物としては、アミノ基含有アルコキシシラン系化合物が好ましい。

次に、本発明は、炭化水素溶媒中で、有機アルカリ金属および有機アルカリ土類金属の群から選ばれた少なくとも1種の金属の化合物を開始剤として用いて、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させたのち、アルコキシシラン系化合物を反応させて、アルコキシシリル基を有する共役ジオレフィン(共)重合ゴムを製造する方法において、該アルコキシシラン系化合物を反応させたのち、脱溶媒時にアルカリ性化合物を添加し、pH8~12で処理することを特徴とする上記共役ジオレフィン(共)重合ゴムの製造方法に関する。

上記アルカリ性化合物としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムの群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明のアルコキシシリル基を有する共役ジオレフィン(共)重合ゴムは、共役ジオレフィンまたは共役ジオレフィンおよび芳香族ビニル化合物から得られる共役ジオレフィン(共)重合ゴムをアルコキシシラン系化合物と反応させたのち、アルカリ性条件下で脱溶媒することで得られる。

本発明の製造方法によれば、炭化水素溶媒中で、共役ジオレフィン、または共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物(および場合により共重合可能な第3モノマー)とを、有機アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を重合開始剤としてアニオン重合せしめ、重合が実質的に完了した時点で、重合活性末端にアルコキシシラン系化合物を反応させて、(共)重合体鎖にアルコキシシリル基を導入させる。

本発明では、重合終了後のスチームストリッピングなどの脱溶媒時に、アルカリ性化合物を添加して、pHを8~12のアルカリ性条件下で共役ジオレフィン(共)重合ゴムを処理する。これにより、(共)重合体鎖に結合したアルコキシシリル基の加水分解を抑えるため、得られる(共)重合ゴムのムーニー粘度のバラツキを抑えることができ、また該(共)重合ゴムのムーニー粘度の経時変化を抑制することができる。

重合反応は、通常、重合温度が0~120℃の範囲、重合時間が1~120分の範囲で行われ、一定温度条件下でも上昇温度条件下でもよい。また、重合は、バッチ式でも連続重合でもかまわない。

【0008】

ここで、本発明の(共)重合ゴムを重合する際に使用される炭化水素溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。これらのうちシクロヘキサン、ヘプタンが好ましい。炭化水素溶媒の使用は、全単量体濃度が、通常、5~30重量%、好ましくは10~20重量%程度となる量である。

【0009】

一方、本発明の共役ジオレフィン(共)重合ゴムの製造に用いられる共役ジオレフィンとしては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよびこれらの混合物などが好ましく用いられる。

共役ジオレフィンの使用量は、通常、全単量体中に40~100重量%、好ましくは50~95重量%である。40重量%未満では、ヒステリシスロスが大きくなる。

【0010】

また、芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、tert-ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、(4-ビニルベンジル)ジメチルアミノエチルエーテル、N,N-ジメチルアミノエチルスチレン、2-tert-ブチルス

チレン、3-*t*-ブチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、ビニルピリジンおよびこれらの混合物などを挙げるができる。これらのうち、スチレンが特に好ましい。

芳香族ビニル化合物の使用量は、通常、全単量体中に60重量%以下、好ましくは50~5重量%である。

【0011】

さらに、第3モノマーとしては、例えばアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸ヒドロキシエチルおよびアクリル酸ヒドロキシエチルを挙げるができる。

第3モノマーの使用量は、通常、全単量体中に25重量%未満、好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。

【0012】

また、重合に使用される有機アルカリ金属および有機アルカリ土類金属の開始剤の例としては、*n*-ブチリチウム、*sec*-ブチリチウム、*t*-ブチリチウムなどのアルキリチウム、1,4-ジリチオブタンなどのアルキレンジリチウム、フェニリチウム、スチルベンリチウム、リチウムナフタレン、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、*n*-ブチルマグネシウム、*n*-ヘキシルマグネシウム、エトキシカルシウム、ステアリン酸カルシウム、*t*-ブトキシストロンチウム、エトキシバリウム、イソプロポキシバリウム、エチルメルカプトバリウム、*t*-ブトキシバリウム、フェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ステアリン酸バリウムなどが挙げられる。

開始剤の使用量は、全単量体成分1gに対し、アルカリ金属原子またはアルカリ土類金属原子換算で、0.002~0.1ミリモル、好ましくは0.005~0.03ミリモルである。

【0013】

なお、上記開始剤としての有機アルカリ金属は、第2級アミン化合物または第3級アミン化合物との反応生成物として共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物の共重合に使用することができる。上記第2級アミン化合物または第3級アミン化合物と反応させる有機アルカリ金属としては、有機リチウム化合物が好ましい。より好ましくは、*n*-ブチリチウム、*sec*-ブチリチウム、*t*-ブチリチウムが用いられる。

【0014】

有機アルカリ金属と反応させる第2級アミン化合物の例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-(2-エチルヘキシル)アミン、ジシクロヘキシルアミン、*N*-メチルベンジルアミン、ジアリルアミン、モルホリン、ピペラジン、2,6-ジメチルモルホリン、2,6-ジメチルピペラジン、1-エチルピペラジン、2-メチルピペラジン、1-ベンジルピペラジン、ピペリジン、3,3-ジメチルピペリジン、2,6-ジメチルピペリジン、1-メチル-4-(メチルアミノ)ピペリジン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ピロリジン、2,5-ジメチルピロリジン、アゼチジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、5-ベンジルオキシインドール、3-アザスピロ[5,5]ウンデカン、3-アザビスクロ[3.2.2]ノナン、カルバゾールなどが挙げられる。

【0015】

また、有機アルカリ金属と反応させる第3級アミン化合物の例としては、*N,N*-ジメチル-*o*-トリイジン、*N,N*-ジメチル-*p*-トリイジン、*N,N*-ジメチル-*m*-トリイジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルアミン、ベンジルジプロピルアミン、ベンジルジブチルアミン、(*o*-メチルベンジル)ジメチルアミン、(*m*-メチルベンジル)ジメチルアミン、(*p*-メチルベンジル)ジメチルアミン、*N,N*-テトラメチレン-*o*-トリイジン、*N,N*-ヘプタメチレン-*o*-トリイジン、*N,N*-ヘキサメチレン-*o*-トリイジン、*N,N*-トリメチレンベンジルアミン、*N,N*-テトラメチレンベンジルアミン、*N,N*-ヘキサメチレンベンジルアミン、*N,N*-テトラメチレン(*o*-メチルベンジル)アミン、*N,N*-テトラメチレン

(*p*-メチルベンジル) アミン、*N,N*-ヘキサメチレン (*o*-メチルベンジル) アミン、*N,N*-ヘキサメチレン (*p*-メチルベンジル) アミンなどが挙げられる。

【0016】

なお、重合には、必要に応じて、ジエチルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2,2-(ビステトラヒドロフルフリル) プロパン、ビステトラヒドロフルフリルホルマー、テトラヒドロフルフリルアルコールのメチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコールのエチルエーテル、 α -メトキシテトラヒドロフラン、ジメトキシベンゼン、ジメトキシエタンなどのエーテル化合物および/またはトリエチルアミン、ピリジン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、*N,N*-ジエチルエタノールアミンのメチルエーテル、*N,N*-ジエチルエタノールアミンのエチルエーテル、*N,N*-ジエチルエタノールアミンのブチルエーテルなどの第3級アミン化合物を、重合系中に添加して、共役ジオレフィン(共)重合ゴムの共役ジオレフィン部分のミクロ構造(ビニル結合含量)を調整することができる。

【0017】

また、本発明で使用される開始剤の反応性を向上させようとする場合、あるいは重合体中に導入される芳香族ビニル化合物をランダムに配列するかまたは芳香族ビニル化合物の単連鎖を付与させようとする場合に、重合開始剤とともにカリウム化合物を添加してもよい。重合開始剤とともに添加されるカリウム化合物としては、例えばカリウムイソプロポキシド、カリウム-*t*-ブトキシド、カリウム-*t*-アミロキシド、カリウム-*n*-ヘプタオキシド、カリウムベンジルオキシド、カリウムフェノキシドに代表されるカリウムアルコキシド、カリウムフェノキシド；イソバレリアン酸、カプリル酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノレイン酸、安息香酸、フタル酸、2-エチルヘキサン酸などのカリウム塩；ドデシルベンゼンスルホン酸、テトラデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、オクタデシルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸のカリウム塩；亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジラウリルなどの、有機亜リン酸部分エステルのカリウム塩などが用いられる。

【0018】

これらのカリウム化合物は、開始剤のアルカリ金属またはアルカリ土類金属1グラム原子当量あたり、0.005~0.5モルの量で添加できる。0.005モル未満では、カリウム化合物の添加効果(開始剤の反応性向上、芳香族ビニル化合物のランダム化または単連鎖付与)が現れず、一方、0.5モルを超えると、重合活性が低下し、生産性を大幅に低下させることになるとともに、重合体末端を官能基で変性する反応を行なう際の変性効率が低下する。

【0019】

本発明では、以上のようにして、共役ジオレフィンあるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物とをアニオン重合させ、その重合活性末端に、上記アルコキシシラン系化合物を反応させる。反応は、通常、0~120℃、好ましくは50~100℃、反応時間は1~30分、好ましくは5~20分である。

【0020】

ここで、反応に用いられるアルコキシシラン系化合物としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラトリイロキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ジメチ

ルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、アリルトリフェノキシシラン、オクテニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、トリメトキシクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリプロポキシクロロシラン、トリブトキシクロロシラン、トリフェノキシクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、ジプロポキシジクロロシラン、ジフェノキシジクロロシランを挙げることができる。

【0021】

また、アルコキシシラン系化合物として、アミノ基含有アルコキシシラン系化合物は、フィラーとの相互作用が向上するという面から好ましい。

このアミノ基含有アルコキシシラン系化合物としては、例えばN,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリエトキシシラン、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルトリメトキシシラン、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルトリエトキシシラン、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジメトキシシランおよびN,N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジエトキシシラン、1-トリメチルシリル-2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、N,N-ジエチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N,N-ジエチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-（トリエトキシシリルエチル）ピリジン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

特に、フィラーとの相互作用がより向上するという面から、アルコキシシラン系化合物として、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン（脱溶媒時に保護基が外れ、第1級アミノ基が形成される）などの第1級アミノ基およびアルコキシシリル基とを（共）重合体鎖に導入可能なアミノ基含有アルコキシシラン系化合物が好ましい。

【0022】

上記反応に用いられるアルコキシシラン系化合物の使用量は、開始剤のアルカリ金属またはアルカリ土類金属1グラム原子当量あたり、通常、0.05～5.0モル、好ましくは0.1～2.0モルの量で添加できる。

【0023】

本発明の共役ジオレフィン（共）重合ゴムにおいて、上記アルコキシシリル基の含有量は、通常、0.1～200mmol/kg・共重合ゴムポリマーであり、好ましくは0.5～100mmol/kg・共重合ゴムポリマーであり、さらに好ましくは1～50mmol/kg・共重合ゴムポリマーである。ここで共重合ゴムポリマーとは、製造時または製造後、添加される老化防止剤などの添加剤を含まないポリマーのみの重量を意味する。

アルコキシシリル基は重合開始末端、重合終了末端、重合体主鎖、側鎖のいずれに結合していても良いが、重合体末端からのエネルギー消失を抑制してヒステリシスロス特性を改良しうる点から、重合終了末端に導入されていることが好ましい。

また、ポリマー鎖に結合するアルコキシシリル基の数が0.1mmol/kg・共重合ゴムポリマー未満では、アルコキシシリル基を導入した効果が発現しなくなる。すなわち、得られる共重合ゴムのヒステリシスロス特性、耐摩耗性などの改良が十分ではなく、好ましくない。一方、200mmol/kg・共重合ゴムポリマーを超えると、カーボンブラックやシリカなどの補強剤との相互作用が強くなりすぎて、配合粘度が上昇して加工性が悪化する。

また、アルコキシシリル基とともに、アミノ基を有する場合、当該アミノ基の含有量は、通常、 $0.1 \sim 200 \text{ mmol/kg}$ ・共重合ゴムポリマーであり、好ましくは $0.5 \sim 100 \text{ mmol/kg}$ ・共重合ゴムポリマーであり、さらに好ましくは $1 \sim 50 \text{ mmol/kg}$ ・共重合ゴムポリマーである。

アミノ基は重合開始末端、重合終了末端、重合体主鎖、側鎖のいずれに結合していても良いが、重合体末端からのエネルギー消失を抑制してヒステリシスロス特性を改良しうる点から、重合開始末端あるいは重合終了末端に導入されていることが好ましい。

また、ポリマー鎖に結合するアミノ基の数が 0.1 mmol/kg ・共重合ゴムポリマー未満ではアミノ基を導入した効果が発現し難くなる。すなわち、得られる共重合ゴムのヒステリシスロス特性、耐摩耗性などの改良が十分ではなく、好ましくない。一方、 200 mmol/kg ・共重合ゴムポリマーを超えると、カーボンブラックやシリカなどの補強剤との相互作用が強くなりすぎて、配合粘度が上昇して加工性が悪化する。

上記アルコキシシリル基の含有量は、(アミノ基含有)アルコキシシラン系化合物の使用量により、容易に調整することができる。

また、上記アミノ基の含有量は、(アミノ基含有)アルコキシシラン系化合物および/または第2級アミン化合物または第3級アミン化合物の使用量により、容易に調整することができる。

【0024】

本発明では、得られる共役ジオレフィン(共)重合ゴムの溶液から溶媒をスチームストリッピングすることにより、クラム状のゴムを取得するにあたり、アルカリ性条件下で脱溶媒する。

本発明において、脱溶媒するには、例えば、(共)重合ゴムの溶液に、重合停止剤を添加した後、水中にアルカリ性化合物を添加し、スチームストリッピング中の水中のpHを8~12に調整する方法が好ましい。

【0025】

上記の方法は、上記(共)重合ゴムの溶液に、重合停止剤を添加した後、水中にアルカリ性化合物を添加する方法である。

なお、脱溶媒時のpH範囲は、水のイオン積が温度によって変化するため、脱溶媒温度により若干異なる。好ましい範囲にあり、しかもpHが測定し易い80℃を基準とした場合、80℃におけるpHは、通常、8~12、好ましくは9~11.5、さらに好ましくは9.5~11で脱溶媒を行う。pHが8未満の場合は、系のアルカリ性が不十分であり、得られる(共)重合ゴムのムーニー粘度の経時的上昇が避けられず、一方、12を超える場合、系のアルカリ性が過剰となり、得られる(共)重合ゴムのムーニー粘度の経時的上昇が十分に抑制できないため好ましくない。

脱溶媒時の温度は、通常、50~150℃、好ましくは60~140℃、さらに好ましくは70~130℃で行う。

脱溶媒時間は、10分~8時間、好ましくは30分~6時間、さらに好ましくは1~4時間で行う。

水中に分散したクラム状の重合体の濃度は、一般に、0.1~30重量%、好ましくは0.5~25重量%、さらに好ましくは2~20重量%(ストリッピング時の水に対する割合)であり、この範囲であれば運転上の支障をきたすことなく、良好な粒径を有するクラムを得ることができる。

【0026】

上記アルカリ性化合物としては、例えば亜硝酸ナトリウム、アンモニア、水酸化アンモニウム水、炭酸水素アンモニウム、水酸化ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸二ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化銅、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、アルミン酸ナトリウム、硫化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、炭酸カリウム、亜硝酸カルシウム、水酸化マグネシウム、ピロリン酸ナトリウム、三リン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、水酸化リチウムなどが挙げられる。

これらのなかで、水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウムが好ましい。

以上のアルカリ性化合物は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

【0027】

スチームストリップング時のpHは前述のごとく80℃基準で、8～12、好ましくは9～11.5、さらに好ましくは9.5～11である。

アルカリ性化合物の添加量は、スチームストリップング時のpHが8～12となる量である。系のpHが8未満では、系のアルカリ性が不十分で、得られる(共)重合ゴムのムーニー粘度の経時的上昇が避けられず、一方、12を超えると、系のアルカリ性が過剰となり、得られる(共)重合ゴムのムーニー粘度の経時的上昇が十分に抑制できない傾向がある。

本発明においては、溶媒除去時の系のpH(80℃基準)を上記のように、8～12、好ましくは9～11.5、さらに好ましくは9.5～11で実施する。pHの調整は、上記のように、アルカリ性化合物の添加で行なう。

【0028】

なお、本発明では、スチームストリップング中のpHを8～12にすればよく、上記方法でアルカリ性化合物を添加することに限定されるものではないが、好ましくは水中にアルカリ性化合物を添加して行う。要は、スチームストリップング中の系のpHを8～12、好ましくは9～11.5、さらに好ましくは9.5～11に調整すればよい。

例えば、上記アルカリ性化合物によりpHが8～12に調整された水中に、重合溶液を投入し、常法に従って、スチームストリップングをすればよい。

これにより、得られる(共)重合ゴムの脱溶媒時のpHがアルカリサイドになるため、例えば(共)重合体鎖に結合しているアルコキシシリル基が加水分解・縮合し難く、ムーニー粘度の経時的上昇を抑えることが可能となる。

【0029】

このようにして得られる(共)重合ゴムの重量平均分子量は、通常、10万～200万、好ましくは15万～170万である。10万未満では、得られるゴム組成物の破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性などが充分ではなく、一方、200万を超えると、加工性に劣り、また混練り時のフィラー分散性が悪化し、破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性、ウェットスキッド性が悪化する。

また、本発明で得られる(共)重合ゴムのムーニー粘度(M_{L1+4}, 100℃)は20～200の範囲であることが好ましく、20未満では破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性が悪化し、一方、200を超えると加工性が悪化する。

【0030】

本発明で得られる(共)重合ゴムを含有した重合反応溶液は、通常の溶液重合法について用いられる方法、例えば、溶液状態で安定剤などを添加した後、必要に応じて、芳香族系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどの伸展油や重量平均分子量が15万以下の液状ポリマー(あるいは上記液状ポリマーの溶液)を添加して、アルカリ性条件下でのスチームストリップング法によってゴムと溶剤とを分離して、真空乾燥機、熱風乾燥機やロールなどにより乾燥し、目的の本発明の(共)重合ゴムを単離することができる。

この場合、本発明の共役ジオレフィン(共)重合ゴム100重量部に対し、伸展油10～100重量部を含有する油展(共)重合ゴムが提供される。

【0031】

本発明によって製造される(共)重合ゴムは、単独でまたは天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、乳化重合スチレンブタジエンゴムなどとブレンドし、カーボンブラック、シリカなどの補強剤および各種配合剤と、ロール、バンバリーミキサーによって混練りしたのち、硫黄、加硫促進剤などを添加して、トレッド、サイドウォール、カーカスなどのタイヤ用ゴムをはじめ、ベルト、防振ゴムその他の工業用品に使用することができる。

【0032】

本発明の(共)重合ゴムを、タイヤ、特にタイヤトレッドに使用する場合に充填される補強材としては、例えばカーボンブラック、シリカなどのフィラーが挙げられる。

特に、加硫物を効果的に補強して、良好な耐摩耗性、破壊強度を期待するときには、カーボンブラックが好適に使用される。カーボンブラックの充填量は、全ゴム成分100重量部に対し、好ましくは20～120重量部、より好ましくは30～110重量部である。

【0033】

また特に、低燃費タイヤ用途においては、加硫物のヒステリシスロスを低下させて良好な転がり抵抗を与えるとともに、ウェットスキッド抵抗を向上させる目的においては、シリカの使用が好ましい。このシリカの充填量は、全ゴム成分100重量部に対して、好ましくは20～120重量部、より好ましくは30～110重量部である。

【0034】

さらに、シリカを充填剤に使用する際、その補強効果を高める目的で、公知の各種シランカップリング剤を使用することができる。シランカップリング剤とは、分子中にアルコキシシリル基などのシリカ表面と反応可能な構成成分とポリスルフィド、メルカプト基、エポキシ基などの、ゴム、特に炭素-炭素二重結合と反応可能な構成成分を併せ持った化合物を指す。例えば、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドおよび3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが、シランカップリング剤としてよく知られている。なお、フィラーとして、シリカを用いる場合、フィラー中の少なくとも1重量部をシリカとし、さらにこのシリカに対してシランカップリング剤を0.5～20重量%含有させることが望ましい。このようにすると、シリカの分散性が向上し、またシリカとゴムとの結合比率が向上するので、破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性が改良されるという効果が得られる。

【0035】

また、カーボンブラックとシリカとを、全ゴム成分100重量部に対し20～120重量部の範囲内で組み合わせて使用することで、良好な耐摩耗性、破壊強度と優れた低ヒステリシスロス性能、ウェットグリップ性能のバランスを両立させることもできる。

【0036】

また、本発明の(共)重合ゴムにカーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラー (Dual Phase Filler) を配合することにより、カーボンブラックとシリカを併用したときと同様な優れた利点を得ることができる。

カーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラーは、カーボンブラックの表面に、シリカを化学結合させた、いわゆるシリカ・コーティング・カーボンブラックであり、キャボット社から商品名CRX2000、CRX2002、CRX2006として販売されている。カーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラーの配合量は、ゴム成分の合計100重量部に対して、好ましくは1～100重量部、より好ましくは5～95重量部である。

【0037】

本発明では、カーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラーをそれ以外の充填剤と併用して使用することができる。併用できる充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムを挙げることができるが、これらに制限はない。なかでもカーボンブラック、シリカが好ましい。

これらの併用できる充填剤は、ゴム成分の合計量100重量部に対して、好ましくは3～100重量部、特に5～95重量部配合することが好ましい。

【0038】

なお、本発明のゴム組成物には、加硫剤を、全ゴム成分100重量部に対して、好ましくは0.5～10重量部、さらに好ましくは1～6重量部の範囲で用いることができる。

【0039】

加硫剤としては、代表的には硫黄を、また、その他に硫黄含有化合物、過酸化物などを挙げることができる。

【0040】

また、加硫剤と併用してスルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系などの加硫促進剤を必要に応じた量用いてもよい。さらに、亜鉛華、加硫助剤、老化防止剤、加工助剤などを必要に応じた量用いてもよい。

【0041】

さらに、本発明の(共)重合ゴムを使用して得られるゴム組成物の各種配合剤は、特に限定されないが、混練り時の加工性改良、あるいはウェットスキッド特性、低ヒステリシスロス性、耐摩耗性のバランスをさらに向上させる目的で、他の伸展油や通常のゴム組成物に配合される加硫剤、加硫促進剤、亜鉛華、老化防止剤、スコーチ防止剤、タッキファイアー、他の充填剤などの各種の配合剤のほか、相溶化剤、例えばエポキシ基含有化合物、カルボン酸化合物、カルボン酸エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、アルデヒド化合物、水酸基含有化合物およびアミノ基含有化合物から選択される有機化合物であるか、またはアルコキシシラン化合物、シロキサン化合物およびアミノシラン化合物から選択されるシリコン化合物を混練り時に添加することもできる。

【実施例】

【0042】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。

なお、部および%は特に断らない限り、重量基準である。

また、実施例中の各種の測定は下記の方法に拠った。

(1) 共役ジオレフィン部分のビニル含量

270MHz、 $^1\text{H-NMR}$ によって測定した。

(2) 結合スチレン含量

270MHz、 $^1\text{H-NMR}$ によって測定した。

(3) 重量平均分子量(Mw)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(東ソー社製、HLC-8120 GPC)を用いて、ポリスチレン換算で測定した。

(4) pH

ガラス電極法により、80℃でのpHを測定した。80℃以外で測定した場合は、80℃におけるpHに換算した。

(5) ムーニー粘度(ML₁₊₄, 100℃)

JIS K6300に準じ、Lローター、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100℃で測定した。

【0043】

(6) 共重合ゴムの加熱促進評価

温度85℃・湿度90%の恒温槽中に共重合ゴムを放置し、1, 3日後のムーニー粘度を測定した。(ムーニー粘度の経時変化を測定した。)

(7) アルコキシシリル基含量

共重合ゴムをトルエンに溶解した後、大量のメタノール中で再沈澱精製を2回行い、真空乾燥後、赤外吸収スペクトルにより、Si-C結合に起因する1, 160cm⁻¹付近の吸収量により定量した。

(8) 第1級アミノ基含量

まず、共重合ゴムをトルエンに溶解した後、大量のメタノール中で再沈澱精製を2回行い、共重合ゴムに結合していないアミノ基含有化合物をゴムから分離した後、真空乾燥した。本処理を施した共重合ゴムを試料として、JISK7237に記載された「全アミノ価試験方法」により全アミノ基含有量を定量した。続けて、前記処理を施した共重合ゴムを試料として「アセチルアセトンブロッコド法」により第2級アミノ基および第3級アミノ基の含有量を定量した。試料を溶解させる溶媒として、o-ニトロトルエンを使用、さらにアセチルアセトンを添加し、過塩素酸溶液で電位差滴定を行った。全アミノ基含有量から第2級アミノ基および第3級アミノ基の含有量を差し引くことにより第1級アミノ

基含有量を求めた。

(9) 第3級アミノ基含量

まず、共重合ゴムをトルエンに溶解した後、大量のメタノール中で再沈澱精製を2回行い、共重合ゴムに結合していないアミノ基含有化合物をゴムから分離した後、真空乾燥した。本処理を施した共重合ゴムを試料として、「アセチル化法」により第3級アミノ基含有量を定量した。試料を溶解させる溶媒として、*o*-ニトロトルエン+酢酸を使用、さらにギ酸無水酢酸混合溶液を添加し、過塩素酸溶液で電位差滴定を行い第3級アミノ基含有量を求めた。

【0044】

(10) 加硫ゴムの物性評価

共重合ゴムを用い、表3に示す配合処方に従って、250ccラボプラスミルで混練りした後、145℃で所定時間、加硫を行った加硫ゴムを用いて下記(イ)～(ハ)の各種測定を行った。

(イ) $\tan \delta$ (0℃)

米国レオメトリックス社製の動的スペクトロメーターを使用し、引張動歪0.1%、周波数10Hz、0℃の条件で測定した。指数で表示し、数値が大きいほど、ウェットスキッド抵抗性が大きく、良好である。

(ロ) $\tan \delta$ (70℃)

米国レオメトリックス社製の動的スペクトロメーターを使用し、引張動歪1%、周波数10Hz、70℃の条件で測定した。指数で表示し、数値が大きいほど、転がり抵抗が小さく、良好である。

(ハ) ランボーン摩耗指数

ランボーン型摩耗試験機を用い、スリップ率が25%の摩耗量で表し、また測定温度は室温とした。指数が大きいほど、耐摩耗性は良好である。

【0045】

実施例1 (共重合ゴムAの製造)

窒素置換された内容積5リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン2,500g、テトラヒドロフラン25g、スチレン100g、1,3-ブタジエン390g、ジビニルベンゼン0.05gを仕込んだ。反応器内容物の温度を10℃に調整した後、*n*-ブチルリチウム365mgを添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は85℃に達した。

重合転化率が99%に達した時点で、1,3-ブタジエン10gを追加し、さらに1分間重合させた後、四塩化スズ50mgを加えて3分間攪拌させた後、末端変性剤としてN,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン2.98mmolを加えて15分間変性反応を行い、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾールを添加し、重合体溶液を得た。

次いで、pH調整剤であるアンモニアによりpH8.5(80℃におけるpH、以下同様)に調整した水溶液に上記重合体溶液を添加し、95℃で2時間スチームストリップングにより脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、共重合ゴムを得た。得られた共重合ゴムの分析値を表1に示す。

【0046】

実施例2 (共重合ゴムBの製造)

実施例1において、アンモニアによりpH8.5に調整した水溶液をpH9.5に代えたこと以外は、実施例1と同様にして、共重合ゴムを得た。得られた共重合ゴムの分析値を表1に示す。

【0047】

実施例3 (共重合ゴムCの製造)

実施例2において、pH調整剤としてNaOHを添加したこと以外は、実施例2と同様にして、共重合ゴムを得た。得られた共重合ゴムの分析値を表1に示す。

【0048】

実施例 4 (共重合ゴム D の製造)

実施例 3 において、NaOH により pH 9.5 に調整した水溶液を pH 10.5 に代えたこと以外は、実施例 3 と同様にして、共重合ゴムを得た。得られた共重合ゴムの分析値を表 1 に示す。

【0049】**実施例 5 (共重合ゴム E の製造)**

実施例 4 において、NaOH により pH 10.5 に調整した水溶液を pH 11.5 に代えたこと以外は、実施例 4 と同様にして、共重合ゴムを得た。得られた共重合ゴムの分析値を表 1 に示す。

【0050】**実施例 6 (共重合ゴム F の製造)**

実施例 3 において、得られた重合体溶液に、さらに添加剤としてオルトギ酸トリエチルを 1,324 mg 添加したこと以外は、実施例 3 と同様にして、共重合ゴムを得た。得られた共重合ゴムの分析値を表 1 に示す。

【0051】**比較例 1 (共重合ゴム G の製造)**

実施例 1 において、pH 調整剤として硫酸を添加し、pH 4 に調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして、共重合ゴムを得た。得られた共重合ゴムの分析値を表 1 に示す。

【0052】**比較例 2 (共重合ゴム H の製造)**

実施例 5 において、NaOH により pH 11.5 に調整した水溶液を pH 13 に代えたこと以外は、実施例 5 と同様にして、共重合ゴムを得た。得られた共重合ゴムの分析値を表 1 に示す。

【0053】**比較例 3 (共重合ゴム I の製造)**

実施例 6 において、pH 調整剤を添加しない (pH 6.3) 以外は、実施例 6 と同様にして、共重合ゴムを得た。得られた共重合ゴムの分析値を表 1 に示す。

【0054】**比較例 4 (共重合ゴム J の製造)**

比較例 3 において、重合体溶液に、添加剤であるオルトギ酸トリエチルを添加しないこと以外は、比較例 3 と同様にして、共重合ゴムを得た。得られた共重合ゴムの分析値を表 1 に示す。

【0055】**実施例 7 (共重合ゴム K の製造)**

窒素置換された内容積 5 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2,500 g、テトラヒドロフラン 20 g、スチレン 180 g、1,3-ブタジエン 270 g、ジビニルベンゼン 0.05 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 35℃ に調整した後、n-ブチルリチウム 255 mg を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は 90℃ に達した。

重合温度が 70℃ に達した時点で、1,3-ブタジエン 40 g を 8 分間かけて追加し、重合転化率が 99% に達した時点で、1,3-ブタジエン 10 g を追加し、さらに 1 分間重合させた後、末端変性剤としてメチルトリフェノキシシラン 3.18 mmol を加えて 15 分間変性反応を行った。反応後の重合体溶液に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加し、さらに伸展油 (富士興産社製、商品名「フッコール AROMA #3」) を 187.5 g (ゴム 100 重量単位に対して 37.5 部) 添加して、重合体溶液を得た。

次いで、pH 調整剤である LiOH により pH 10.5 に調整した水溶液に上記重合体溶液を添加し、95℃ で 2 時間スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、110℃ に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、共重合ゴムを得た。得られた共重合ゴムの分析値を表 1 に示す。

【0056】

比較例 5 (共重合ゴム L の製造)

実施例 7 において、pH 調整剤を添加しない (pH 6.3) 以外は、実施例 7 と同様に
して、共重合ゴムを得た。得られた共重合ゴムの分析値を表 1 に示す。

【0057】

実施例 8 (共重合ゴム M の製造)

窒素置換された内容積 5 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2,500 g、テトラヒドロフラン 100 g、スチレン 130 g、1,3-ブタジエン 360 g、ジビニルベンゼン 0.05 g、ピペリジンを 230 mg を仕込んだ。反応器内容物の温度を 20℃ に調整した後、n-ブチルリチウム 255 mg を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は 85℃ に達した。

重合転化率が 99% に達した時点で、1,3-ブタジエン 10 g を追加し、さらに 1 分間重合させた後、末端変性剤としてメチルトリフェノキシシラン 3.18 mmol を加えて 15 分間変性反応を行った。反応後の重合体溶液に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加し、さらに伸張油 (富士興産社製、「TDAE」) を 187.5 g (ゴム 100 重量単位に対して 37.5 部) 添加して、重合体溶液を得た。

次いで、pH 調整剤である KOH により pH 10.5 に調整した水溶液に上記重合体溶液を添加し、95℃ で 2 時間スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、110℃ に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、共重合ゴムを得た。得られた共重合ゴムの分析値を表 1 に示す。

【0058】

比較例 6 (共重合ゴム N の製造)

実施例 8 において、pH 調整剤を添加しない (pH 6.3) 以外は、実施例 8 と同様に
して、共重合ゴムを得た。得られた共重合ゴムの分析値を表 1 に示す。

【0059】

実施例 9 (共重合ゴム D' の製造)

実施例 4 において、得られた共重合ゴムを温度 85℃・湿度 90% に調整した恒温槽中に 3 日間放置して、共重合ゴムを得た。得られた共重合ゴムを用いて、表 3 に示す配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【0060】

比較例 7 (共重合ゴム G' の製造)

比較例 1 において、得られた共重合ゴムを温度 85℃・湿度 90% に調整した恒温槽中に 3 日間放置して、共重合ゴムを得た。得られた共重合ゴムを用いて、表 3 に示す配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【0061】

実施例 1～8 および比較例 1～6 の共重合ゴムを用いて経時安定性試験を行った。すなわち、共重合ゴムを温度 85℃・湿度 90% に調整した恒温槽中に 3 日間放置し、1 日後および 3 日後のムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100℃) の変化から経時にムーニー粘度が変化するか否か、ムーニー粘度の安定性評価を行った。試験結果を表 2 に示す。

【0062】

実施例 1～8 および比較例 1～6 の結果より、pH 8～12 の範囲において、高 pH 領域でムーニー粘度が経時的に安定していることが分かる。また、実施例 6 と比較例 3 の結果より、オルトギ酸トリエチルを添加した場合も同様である。

【0063】

実施例 9 と比較例 7 の結果より、経時安定性良好な共重合ゴムの方が、0℃ tan δ、70℃ tan δ、および耐摩耗性が良好であることが分かる。

【0064】

【表1】

| 共重合ゴムの構造など | | | | | | | | | | | |
|------------|-----------|-----------------|-------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 共重合 ゴム | 開始剤 | 末端変性剤 | アルコキシシリル 基含有量 (mmol/kg) | 第1級アミノ 基含有量 (mmol/kg) | 第3級アミノ 基含有量 (mmol/kg) | ビニル 含量 (%) | スチレン 含量 (%) | 重量平均 分子量 (万) | 生ゴムの ムーニー粘 度 | ムーニー 粘度 (油展) |
| 実施例 1 | A | n-BuLi | (注 1) | 4.7 | 4.6 | — | 54 | 20 | 39 | 45 | — |
| 実施例 2 | B | n-BuLi | (注 1) | 4.7 | 4.6 | — | 54 | 20 | 39 | 45 | — |
| 実施例 3 | C | n-BuLi | (注 1) | 4.8 | 4.6 | — | 55 | 21 | 38 | 44 | — |
| 実施例 4 | D | n-BuLi | (注 1) | 4.8 | 4.6 | — | 55 | 21 | 38 | 44 | — |
| 実施例 5 | E | n-BuLi | (注 1) | 4.8 | 4.6 | — | 55 | 21 | 38 | 44 | — |
| 実施例 6 | F | n-BuLi | (注 1) | 4.7 | 4.5 | — | 56 | 21 | 38 | 45 | — |
| 比較例 1 | G | n-BuLi | (注 1) | 4.8 | 4.5 | — | 54 | 20 | 39 | 47 | — |
| 比較例 2 | H | n-BuLi | (注 1) | 4.8 | 4.5 | — | 54 | 20 | 39 | 46 | — |
| 比較例 3 | I | n-BuLi | (注 1) | 4.7 | 4.5 | — | 56 | 21 | 38 | 45 | — |
| 比較例 4 | J | n-BuLi | (注 1) | 4.8 | 4.5 | — | 54 | 20 | 39 | 46 | — |
| 実施例 7 | K | n-BuLi | メチルトリフェノキシ シラン | 5.7 | — | — | 41 | 36 | 66 | — | 42 |
| 比較例 5 | L | n-BuLi | メチルトリフェノキシ シラン | 5.7 | — | — | 41 | 36 | 66 | — | 43 |
| 実施例 8 | M | ビ°ヘ°リ ジ°ン°Li | メチルトリフェノキシ シラン | 5.9 | — | 4.6 | 64 | 26 | 64 | — | 40 |
| 比較例 6 | N | ビ°ヘ°リ ジ°ン°Li | メチルトリフェノキシ シラン | 5.9 | — | 4.6 | 64 | 26 | 64 | — | 42 |

(注 1) : N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン

【0065】

【表2】

| | 共重合 ゴム | 脱溶媒条件 | | | 乾燥直後の μ-粘度 (ML ₁₁₄ , 100℃) | 加熱促進評価 μ-粘度 | |
|-------|-----------|--------------------------------|-------------|------|---|----------------|------|
| | | pH 調整剤 | 添加剤 | pH | | 1 日 後 | 3 日後 |
| 実施例 1 | A | NH ₃ | — | 8.5 | 45 | 47 | 53 |
| 実施例 2 | B | NH ₃ | — | 9.5 | 45 | 47 | 51 |
| 実施例 3 | C | NaOH | — | 9.5 | 44 | 45 | 49 |
| 実施例 4 | D | NaOH | — | 10.5 | 44 | 44 | 44 |
| 実施例 5 | E | NaOH | — | 11.5 | 44 | 44 | 45 |
| 実施例 6 | F | NaOH | オルトキ 酸トリエチル | 9.5 | 45 | 46 | 49 |
| 比較例 1 | G | H ₂ SO ₄ | — | 4.0 | 47 | 54 | 63 |
| 比較例 2 | H | NaOH | — | 13.0 | 46 | 50 | 59 |
| 比較例 3 | I | — | オルトキ 酸トリエチル | 6.3 | 45 | 49 | 56 |
| 比較例 4 | J | — | — | 6.3 | 46 | 50 | 59 |
| 実施例 7 | K | LiOH | — | 10.5 | 42 | 42 | 43 |
| 比較例 5 | L | — | — | 6.3 | 43 | 46 | 53 |
| 実施例 8 | M | KOH | — | 10.5 | 40 | 40 | 40 |
| 比較例 6 | N | — | — | 6.3 | 42 | 46 | 55 |

【0066】

【表3】

| 配合成分 | 部数 |
|-----------------------------|------|
| ブタジエンゴム (1) | 30 |
| (共) 重合ゴムまたは (共) 重合ゴム組成物 (2) | 70 |
| 芳香族伸展油 (3) | 37.5 |
| シリカ (4) | 60 |
| カーボンブラック (5) | 15 |
| シランカップリング剤 (6) | 3 |
| ステアリン酸 | 2 |
| 酸化亜鉛 | 3 |
| 老化防止剤 (7) | 1 |
| 加硫促進剤 (8) | 1 |
| 加硫促進剤 (9) | 1.5 |
| 硫黄 | 1.5 |

【0067】

(表3の説明)

(1) JSR社製 BR01

(2) あらかじめ油展された(共)重合ゴムを使用する際には、該油展(共)重合ゴムから伸展油成分を除いたゴム部分のみの量を示す。

(3) 富士興産社製 フッコールAROMA#3

あらかじめ油展された(共)重合ゴムを使用する際には、該油展(共)重合ゴム中に含まれる伸展油量と混練り時に追加添加される伸展油量を合計した量を示す。

(4) 日本シリカ工業社製 ニプシールAQ

(5) 東海カーボン社製 シーストKH

(6) デグサ社製 Si69

物質名: ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド

(7) 大内新興化学工業社製 ノクラック810NA

物質名: N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン

(8) 大内新興化学工業社製 ノクセラーCZ

物質名: N-シクロヘキサン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド

(9) 大内新興化学工業社製 ノクセラーD

物質名: ジフェニルグアニジン

【0068】

【表4】

| | 共重合ゴム | 0℃ tan δ (指数) | 70℃ tan δ (指数) | 耐摩耗性 (指数) |
|------|-------|---------------------|----------------------|--------------|
| 実施例9 | D' | 100 | 105 | 103 |
| 比較例7 | G' | 100 | 100 | 100 |

【産業上の利用可能性】

【0069】

本発明によれば、アルコキシシリル基を有する共役ジオレフィン(共)重合ゴムのムーニー粘度のバラツキを少なく安定的に製造することができ、その後のムーニー粘度の経時変化も抑制された共役ジオレフィン(共)重合ゴムを提供することができる。

このため、本発明の共役ジオレフィン(共)重合ゴムは、特に長期間保管された場合においても、品質安定性を確保し、かつ配合ゴム加硫物に使用された際の0℃tan δ/70℃tan δのバランスを高め、また耐摩耗性にも優れているという点において有用である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】得られるゴムのムーニー粘度のバラツキが少なく、その後のムーニー粘度の経時変化も抑制された共役ジオレフィン（共）重合ゴムを提供する。

【解決手段】共役ジオレフィンまたは共役ジオレフィンおよび芳香族ビニル化合物から得られる共役ジオレフィン（共）重合ゴムであって、該（共）重合ゴム中には、アルコキシシリル基を有しており、かつアルカリ性条件下で脱溶媒された共役ジオレフィン（共）重合ゴム。

【選択図】なし

特願 2 0 0 4 - 0 7 1 8 9 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 1 7 8]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

2 0 0 3 年 9 月 1 日
名称変更
東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号
J S R 株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004416

International filing date: 14 March 2005 (14.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-071898
Filing date: 15 March 2004 (15.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.